

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-331977

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B08B 3/08

C11D 7/02

(21)Application number : 11-139536

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 20.05.1999

(72)Inventor : MORITA HIROSHI

OTA OSAMU

## (54) METHOD FOR CLEANING ELECTRONIC MATERIAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To effectively eliminate organic contamination adhering to the surface of an electronic material by mixing a reducing substance into ozone dissolving washing water when ozone dissolving washing water touches the electron material or immediately prior to or after it, if the electron material is to be washed with the ozone dissolving washing water. **SOLUTION:** When an electron material is to be washed with ozone dissolving washing water, a reducing substance is mixed into the ozone dissolving washing water when the ozone dissolving washing water touches the electron material or immediately prior to or after it. The dissolved ozone concentration of the ozone dissolving washing water is preferably 0.01 mg/l or higher and 0.1 mg/l or lower. An ozone generating device and an ozone dissolving device can be manufactured in combination, and the ozone dissolving washing water can be set to ozone dissolving washing water in which ozone is dissolved after adding such acids as sulfuric acid, hydrochloric acid, and carbonic acid to ultrapure water. Hydrogen gas can be preferably used especially, since it does not have risks of generating secondary contamination and has small load with respect to rinsing after washing as the reducing substance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The washing approach of the electronic ingredient characterized by mixing the reducibility matter to ozone dissolution wash water just before [ the ] or immediately after when it faces that ozone dissolution wash water washes an electronic ingredient and ozone dissolution wash water contacts an electronic ingredient.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the washing approach of an electronic ingredient. In more detail, this invention heightens the detergency of ozone dissolution wash water, and relates to the washing approach of an electronic ingredient that the organic substance contamination adhering to an electronic ingredient front face is effectively removable.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the organic substance of the air origin adhering to electronic ingredient front faces, such as a silicon substrate for semi-conductors, a glass substrate for liquid crystal, and a quartz substrate for photo masks, and the penetrant remover which has strong oxidizing power in order to remove resist residue etc. are used. Typical things are the so-called sulfuric-acid filtered-water (SPM) penetrant remover which mixes hydrogen peroxide solution with a sulfuric acid, and is prepared, the so-called hydrochloric-acid filtered-water (HPM) penetrant remover which mixes a hydrochloric acid and hydrogen peroxide solution and is prepared. Although the cleaning effect which the organic substance contamination adhering to an electronic ingredient front face oxidized, and was excellent will be acquired if a sulfuric-acid filtered-water penetrant remover and a hydrochloric-acid filtered-water penetrant remover are used at an elevated temperature, Reducing the great drug solution cost at the time of adopting this approach, the ultrapure water cost for rinses, waste fluid processing cost, the air-conditioning cost that exhausts a chemical steam and newly prepares clarification air, and reducing the load to environments, such as emission of extensive abandonment of extensive use of water and a drug and exhaust gas, further was called for. this invention persons proposed previously the washing approach using ozone dissolution wash water as the washing approach of an electronic ingredient of being able to reduce the amount of the chemical used and having a high cleaning effect, in washing of an electronic ingredient. Though a dissolved ozone level is several mg/l., since the organic substance contamination which demonstrated very high oxidizing power and adhered to the electronic ingredient front face is effectively removable, ozone dissolution wash water comes to attract attention at the place of wet washing, and has come to be adopted quickly in recent years. Moreover, much more improvement in a detergency came to be desired in connection with this.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention heightens the detergency of ozone dissolution wash water, and is made for the purpose of offering the washing approach of an electronic ingredient that the organic substance contamination adhering to an electronic ingredient front face is effectively removable.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, when wash water contacts a washed object in washing by ozone dissolution wash water, by making the reducibility matter to ozone live together, this invention persons find out that a cleaning effect can be heightened further, and came to complete this invention based on this knowledge. That is, this invention is faced

that ozone dissolution wash water washes (1) electronic ingredient, and when ozone dissolution wash water contacts an electronic ingredient, just before [ the ] or immediately after are provided with the washing approach of the electronic ingredient characterized by mixing the reducibility matter to ozone dissolution wash water. As a desirable mode of this invention, furthermore, the dissolved ozone level of (2) ozone dissolution wash water The washing approach of the electronic ingredient given in \*\* (1) term which is 0.1mg/l. or more, (3) The washing approach of an electronic ingredient given in \*\* (1) term that ozone dissolution wash water has an acid added, (4) The washing approach of an electronic ingredient given in \*\* (1) term that the reducibility matter is hydrogen gas, (5) The washing approach of the electronic ingredient given in \*\* (4) term which mixes hydrogen gas to ozone dissolution wash water as hydrogen gas dissolution water whose dissolved hydrogen gas concentration is 0.01mg/l. or more, (6) The washing approach of the electronic ingredient given in \*\* (4) term which blows hydrogen gas into ozone dissolution wash water by the shape of a gas, (7) The washing approach of an electronic ingredient given in \*\* (1) term that the reducibility matter is a hydrogen peroxide, (8) The washing approach of an electronic ingredient given in \*\* (1) term that the reducibility matter is an organic compound, (9) The washing approach of an electronic ingredient given in \*\* (1) term that an electronic ingredient is the silicon substrate for semi-conductors, a glass substrate for liquid crystal, or a quartz substrate for photo masks, And the contamination made into the object of (10) washing can mention the washing approach of the electronic ingredient given in \*\* (1) term which is the organic substance adhering to the front face of an electronic ingredient.

[0005]

[Embodiment of the Invention] The washing approach of the electronic ingredient of this invention is faced that ozone dissolution wash water washes an electronic ingredient, and when ozone dissolution wash water contacts an electronic ingredient, it mixes the reducibility matter to ozone dissolution wash water just before [ the ] or immediately after. this invention approach can be applied to electronic ingredients, such as a silicon substrate for semi-conductors, a glass substrate for liquid crystal, and a quartz substrate for photo masks, and the organic substance contamination adhering to a substrate front face can be removed effectively. In this invention approach, as for the dissolved ozone level of ozone dissolution wash water, it is desirable that it is 0.01mg/l. or more, and it is more desirable that it is 0.1mg/l. or more. The detergency of ozone dissolution wash water is insufficient in a dissolved ozone level being less than 0.01mg/l., and there is a possibility that removal of organic substance contamination may become inadequate, or removal of organic substance contamination may take a long time. There is especially no limit in the manufacture approach of the ozone dissolution wash water used for this invention approach, for example, it can manufacture combining an ozone generator and ozone dissolution equipment. As an ozone generator, the ozonator by silent discharge, the equipment which electrolyzes pure water using a platinum electrode or a lead peroxide electrode can be mentioned, for example. As ozone dissolution equipment, the combination of the module which carried out the internal organs of the gas transparency film of ozone resistance, bubbling equipment, ejector mechanism, in-line mixing equipment, etc. and vapor-liquid-separation equipment etc. can be mentioned, for example. In this invention approach, after it can use it as the ozone dissolution wash water which dissolved ozone after ozone dissolution wash water adds acids, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and carbonic acid, to ultrapure water, or it dissolves ozone in ultrapure water, it can also be used as the ozone dissolution wash water which added acids, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and carbonic acid. As for pH of the ozone dissolution wash water which added the acid, it is desirable that it is 3.5-6.5. By adding an acid to ozone dissolution wash water, standard oxidation reduction potential can be raised and a detergency can be strengthened.

[0006] There is especially no limit in the reducibility matter used for this invention approach, for example, nitrites, such as hydrogensulfites, such as sulfites, such as hyposulfite, such as inorganic reducibility matter, such as organic reducibility matter, such as reducibility gases, such as hydrogen gas, a formic acid, an aldehyde, and alcohol, a hydrazine, and a hydrogen sulfide, sodium hyposulfite, and degree ammonium sulfite, a sodium sulfite, and ammonium sulfite, a sodium hydrogensulfite, and hydrogen sulfite ammonium, a sodium nitrite, and ammonium nitrite,

etc. can be mentioned. In these, hydrogen gas does not have a possibility of producing secondary contamination, and since the load to the rinse after washing is small, it can use suitably especially. Moreover, a hydrogen peroxide can also be used as reducibility matter. Although used as an oxidizer, a hydrogen peroxide will usually be served as a reducing agent, if an oxidizer like the strong ozone of oxidizing power is used together. Generally the hydrogen peroxide is used at the wet washing process, and a high grade article is obtained easily. There is no possibility of becoming the pollution source of an electronic ingredient, like hydrogen gas, and it is practical. In this invention approach, there is especially no limit in the approach of mixing the hydrogen gas which is the reducibility matter to ozone dissolution wash water, gas-like hydrogen gas can be directly blown into ozone dissolution wash water, or hydrogen gas dissolution water can also be mixed to ozone dissolution wash water. When using hydrogen gas dissolution water, as for dissolved hydrogen gas concentration, it is desirable that it is 0.01mg/l. or more, and it is more desirable that it is 0.1mg/l. The amount of the hydrogen gas dissolution water which should be mixed to ozone dissolution wash water as dissolved hydrogen gas concentration is less than 0.01mg/l. increases, and there is a possibility that the dissolved ozone level of the wash water when contacting an electronic ingredient may become low too much. Use of the module which especially a limit does not have in the manufacture approach of the hydrogen gas dissolution water used for this invention approach, for example, carried out the internal organs of bubbling of the hydrogen gas to ultrapure water and the gas transparency film etc. can be mentioned. Since a high grade and high-concentration hydrogen gas dissolution water can be obtained easily, the module which contained the gas transparency film in these can be used suitably. Hydrogen gas (20-degree-C and 1.6mg/l. which is saturated concentration in 0.1MPa) dissolution water can be manufactured by forming a film deaerator in the preceding paragraph and performing two-step processing especially, without consuming excessive hydrogen gas vainly. Moreover, in the latest wet washing process, since hydrogen gas dissolution water is used mainly for the purpose of removal of a particle etc. in many cases, when hydrogen gas dissolution water is used the cleaning equipment with which ozone dissolution wash water is used, or near the, the part can be used, branching.

[0007] In this invention approach, as for the addition of the reducibility matter mixed to ozone dissolution wash water, it is desirable that it is 1/2 or less in a mole ratio to the dissolved ozone in ozone dissolution wash water, and it is more desirable that it is 1/10 or less in a mole ratio. When the addition of the reducibility matter exceeds one half by the mole ratio to dissolved ozone, many of dissolved ozone is consumed by oxidation of the reducibility matter, and there is a possibility that the dissolved ozone used for oxidation of the organic substance contamination which is the original purpose may run short. In this invention approach, fundamentally, mixing of the reducibility matter to ozone dissolution wash water is taken as the condition that the reducibility matter lives together, when contacting the electronic ingredient whose ozone dissolution wash water is a washed object. When spacing of the stage of mixing of ozone dissolution wash water and the reducibility matter and the stage when ozone dissolution wash water contacts an electronic ingredient is long, the reaction of dissolved ozone and the reducibility matter progresses too much, dissolved ozone decomposes, and is lost, and the reducibility matter also has a possibility of oxidizing before ozone dissolution wash water and an electronic ingredient contact. Therefore, mixing of the reducibility matter to ozone dissolution wash water is performed to just before [ the ] or immediately after, when ozone dissolution wash water contacts an electronic ingredient. It is desirable that it is less than one quota to which just before means a stage until the reducibility matter fully exists in wash water here when ozone dissolution wash water contacts an electronic ingredient, and ozone dissolution wash water and an electronic ingredient usually contact it, and it is more desirable that it is less than 10 seconds before. Moreover, even if it produces some delay temporally by mixing the reducibility matter to ozone dissolution wash water even if it is after contact of ozone dissolution wash water and an electronic ingredient starts, the detergency of ozone dissolution wash water can be strengthened. Usually, after contact of ozone dissolution wash water and an electronic ingredient is started, the reducibility matter is mixable within 1 minute. It is thought that the detergency of ozone dissolution wash water originates in the strong oxidizing power of the oxygen of the

nascent state produced when ozone contacts the pollutant which receives oxidation and decomposes. In this invention approach, by mixing the reducibility matter to ozone dissolution wash water, decomposition of ozone and generating of the oxygen of a nascent state are promoted, and it is thought that a detergency stronger than the case where ozone dissolution wash water is used independently is demonstrated.

[0008]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to it at a detail, this invention is not limited at all by these examples. In addition, in the example and the example of a comparison, after carrying out overnight immersion and fully performing the organic substance removal and oxidation on the front face of a substrate to ozone dissolution wash water of 2mg/l. of dissolved ozone levels as a washed object, it was left for one week in the clean room, and the silicon substrate with an oxide film with a diameter of 6 inches which produced the organic substance contamination by clean room air was used. The cleaning effect measured and evaluated the contact angle of the ultrapure water dropped on the substrate. The contact angle of the pure silicon substrate surface before neglect into a clean room was 5 or less times, and the contact angle of the silicon substrate surface which left it for one week and was polluted was 23 degrees. Meaning that that a contact angle is small has a pure silicon substrate surface, that a contact angle is large means that the silicon substrate surface is polluted with the organic substance.

While equipping a single-wafer-processing spin soaping machine with the polluted silicon substrate which is example 1 washed object and making it rotate by 500rpm, After supplying a part for 0.1l./of with a gas concentration [ of 5.5mg/l. of dissolved ozone levels / a part for /and 0.9l. dissolved hydrogen gas concentration of 0.2mg/l. of ozone dissolution wash water ] hydrogen gas dissolution water to coincidence at the nozzle and washing it for 10 seconds, the rinse of the part for 1l./of ultrapure water was supplied and carried out to the nozzle for 5 seconds, subsequently to 1,500rpm rotational speed was raised, and spin desiccation was carried out for 20 seconds. The contact angle of the ultrapure water of the silicon substrate surface after desiccation was 15 degrees. Washing by the same actuation was performed except having made washing time amount into 30 seconds and 60 seconds. Also at the time of washing time amount 30 seconds, the contact angle was 5 or less times also at the time of 60 seconds. As example of comparison 1 wash water, the silicon substrate polluted like the example 1 was washed except having supplied a part for 1.0l./of ozone dissolution wash water of 5.0mg/l. of dissolved ozone levels to the nozzle. The contact angle was 20 degrees at the time of washing time amount 10 seconds, the contact angle was 9 times at the time of 30 seconds, and the contact angle was 5 or less times at the time of 60 seconds.

As example of comparison 2 wash water, washing of the silicon substrate polluted like the example 1 was tried except having supplied a part for 1.0l./of hydrogen gas dissolution water with a dissolved hydrogen gas concentration of 0.02mg [ /l. ] to the nozzle. In any [ for washing time amount 10 seconds, 30 seconds, and 60 seconds ] case, the contact angle was 23 degrees. As example 2 wash water, the silicon substrate polluted like the example 1 was washed except having supplied a part for 0.1l./of with a concentration [ of 5.5mg/l. of dissolved ozone levels / a part for /and 0.9l. hydrogen-peroxide concentration of 3.5mg/l. of ozone dissolution wash water ] hydrogen peroxide solution to coincidence at the nozzle. The contact angle was 13 degrees at the time of washing time amount 10 seconds, and each contact angle at the time of 30 seconds and 60 seconds was 5 or less times.

As example of comparison 3 wash water, the silicon substrate polluted like the example 1 was washed except having supplied a part for 1.0l./of hydrogen peroxide solution with a hydrogen-peroxide concentration of 0.35mg [ /l. ] to the nozzle. The contact angle was 22 degrees at the time of washing time amount 10 seconds, the contact angle at the time of 30 seconds was 21 degrees, and the contact angle at the time of 60 seconds was 20 degrees.

As example of comparison 4 wash water, washing of the silicon substrate polluted like the example 1 was tried except having supplied a part for 1.0l./of ultrapure water to the nozzle. In any [ for washing time amount 10 seconds, 30 seconds, and 60 seconds ] case, the contact angle was 23 degrees. The result of examples 1-2 and the examples 1-4 of a comparison is

shown in the 1st table.

[0009]

[Table 1]

第1表

	接触角 (度)					
	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3	比較例4
溶存物質 (mg/リットル)	O <sub>3</sub> 5.0 H <sub>2</sub> 0.02	O <sub>3</sub> 5.0	H <sub>2</sub> 0.02	O <sub>3</sub> 5.0 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.35	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.35	なし
洗浄前	23					
10秒洗浄後	15	20	23	13	22	23
30秒洗浄後	<5	9	23	<5	21	23
60秒洗浄後	<5	<5	23	<5	20	23

[0010] Set in the examples 1-2 which supplied ozone dissolution wash water, hydrogen gas dissolution water, or hydrogen peroxide solution to the nozzle, and performed spin washing to see in the 1st table. The contact angle of ultrapure water becomes 5 or less times in \*\*, and washing time amount 30 seconds, and, as for a contact angle, organic substance contamination still remains at 9 times in washing time amount 30 seconds to the organic substance contamination on the front face of a substrate being removed completely by the example 1 of a comparison which supplied only ozone dissolution wash water to the nozzle, and performed spin washing. Moreover, as for the example 2 of a comparison, there is no detergency which removes organic substance contamination in hydrogen gas dissolution water, and that it is weak also shows the detergency which removes organic substance contamination of hydrogen peroxide solution from the example 3 of a comparison. By mixing the hydrogen gas or the hydrogen peroxide which is the reducibility matter to ozone in a nozzle from these results, just before ozone dissolution wash water contacts a silicon substrate shows that the oxidizing power of ozone is heightened, the detergency of ozone dissolution wash water improves, and the organic substance contamination which adhered to the silicon substrate surface for a short time is removed. [0011]

[Effect of the Invention] According to this invention approach, the side effect of the contamination which can pull out the cleaning effect originating in the high oxidizing power of ozone dissolution wash water and the effectiveness of removing the organic substance contamination on an electronic ingredient front face especially, to the maximum extent, and moreover originates in an additive by the very easy approach is not produced.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-331977

(P2000-331977A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 3 B 2 0 1
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z 4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/02		C 1 1 D 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-139536

(22) 出願日 平成11年 5 月20日 (1999. 5. 20)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号

(72) 発明者 森田 博志

東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田  
工業株式会社内

(72) 発明者 太田 治

東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田  
工業株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子材料の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 オゾン溶解洗浄水の洗浄力を高めて、電子材料表面に付着した有機物汚染を効果的に除去することができる電子材料の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 電子材料をオゾン溶解洗浄水で洗浄するに際して、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触するとき又はその直前若しくは直後に、オゾン溶解洗浄水に還元性物質を混合することを特徴とする電子材料の洗浄方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電子材料をオゾン溶解洗浄水で洗浄するに際して、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触するとき又はその直前若しくは直後に、オゾン溶解洗浄水に還元性物質を混合することを特徴とする電子材料の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料の洗浄方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、オゾン溶解洗浄水の洗浄力を高めて、電子材料表面に付着した有機物汚染を効果的に除去することができる電子材料の洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料表面に付着した、空気由来の有機物や、レジスト残渣などを除去するために、強い酸化力を有する洗浄液が使用されている。代表的なものは、硫酸と過酸化水素水を混合して調製されるいわゆる硫酸過水（SPM）洗浄液や、塩酸と過酸化水素水を混合して調製されるいわゆる塩酸過水（HPM）洗浄液などである。硫酸過水洗浄液や塩酸過水洗浄液を高温で用いると、電子材料表面に付着した有機物汚染が酸化されて優れた洗浄効果が得られるが、この方法を採用した場合の多大な薬液コスト、リンス用の超純水コスト、廃液処理コスト、薬品蒸気を排気し新たに清浄空気を調製する空調コストなどを低減し、さらに水の大量使用、薬物の大量廃棄、排ガスの放出などの環境への負荷を低減することが求められていた。本発明者らは、先に、電子材料の洗浄において、薬品の使用量を低減することができ、かつ高い洗浄効果を有する電子材料の洗浄方法として、オゾン溶解洗浄水を用いる洗浄方法を提案した。オゾン溶解洗浄水は、溶存オゾン濃度が数mg/リットルでありながら、極めて高い酸化力を発揮し、電子材料表面に付着した有機物汚染を効果的に除去することができるので、ウェット洗浄の場において注目を集めるようになり、近年急速に採用されるようになってきた。また、これに伴って、洗浄力の一層の向上が望まれるようになった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、オゾン溶解洗浄水の洗浄力を高めて、電子材料表面に付着した有機物汚染を効果的に除去することができる電子材料の洗浄方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オゾン溶解洗浄水による洗浄において、洗浄水が被洗浄物に接触する際に、オゾンに対する還元性物質を共存させることにより、洗浄効果を一層高め得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発

明は、（1）電子材料をオゾン溶解洗浄水で洗浄するに際して、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触するとき又はその直前若しくは直後に、オゾン溶解洗浄水に還元性物質を混合することを特徴とする電子材料の洗浄方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、（2）オゾン溶解洗浄水の溶存オゾン濃度が、0.1mg/リットル以上である第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、（3）オゾン溶解洗浄水が、酸を添加されたものである第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、

（4）還元性物質が、水素ガスである第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、（5）水素ガスを、溶存水素ガス濃度が0.01mg/リットル以上である水素ガス溶解水としてオゾン溶解洗浄水に混合する第（4）項記載の電子材料の洗浄方法、（6）水素ガスを、気体状でオゾン溶解洗浄水に吹き込む第（4）項記載の電子材料の洗浄方法、

（7）還元性物質が、過酸化水素である第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、（8）還元性物質が、有機化合物である第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、（9）電子材料が、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板又はフォトマスク用石英基板である第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、及び、（10）洗浄の対象とする汚染が、電子材料の表面に付着した有機物である第（1）項記載の電子材料の洗浄方法、を挙げることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の電子材料の洗浄方法は、電子材料をオゾン溶解洗浄水で洗浄するに際して、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触するとき又はその直前若しくは直後に、オゾン溶解洗浄水に還元性物質を混合するものである。本発明方法は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料に適用して、基板表面に付着した有機物汚染を効果的に除去することができる。本発明方法において、オゾン溶解洗浄水の溶存オゾン濃度は、0.01mg/リットル以上であることが好ましく、0.1mg/リットル以上であることがより好ましい。溶存オゾン濃度が0.01mg/リットル未満であると、オゾン溶解洗浄水の洗浄力が不足して、有機物汚染の除去が不十分になったり、有機物汚染の除去に長時間を要したりするおそれがある。本発明方法に用いるオゾン溶解洗浄水の製造方法に特に制限はなく、例えば、オゾン発生装置とオゾン溶解装置を組み合わせることで製造することができる。オゾン発生装置としては、例えば、無声放電によるオゾン発生器や、純水を白金電極又は過酸化鉛電極を用いて電気分解する装置などを挙げることができる。オゾン溶解装置としては、例えば、耐オゾン性の気体透過膜を内蔵したモジュールや、バブリング装置、エジェクター、インラインミキシング装置などと気液分離装置の組み合わせなどを挙げることができる。本発明方法において、オゾン溶解洗浄水は、超純水に硫酸、塩酸、炭酸などの酸を添加したのちオゾンを溶解したオゾン溶解洗浄水とすることがで

き、あるいは、超純水にオゾンを溶解したのちに硫酸、塩酸、炭酸などの酸を添加したオゾン溶解洗浄水とすることもできる。酸を添加したオゾン溶解洗浄水のpHは、3.5～6.5であることが好ましい。オゾン溶解洗浄水に酸を添加することにより、標準酸化還元電位を高め、洗浄力を強化することができる。

【0006】本発明方法に用いる還元性物質に特に制限はなく、例えば、水素ガスなどの還元性気体、ギ酸、アルデヒド、アルコールなどの有機還元性物質、ヒドラジン、硫化水素などの無機還元性物質、次亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸アンモニウムなどの次亜硫酸塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムなどの亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素アンモニウムなどの亜硫酸水素塩、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸アンモニウムなどの亜硝酸塩などを挙げることができる。これらの中で、水素ガスは副次的な汚染を生ずるおそれがなく、洗浄後のリンスに対する負荷が小さいので、特に好適に用いることができる。また、還元性物質として、過酸化水素を用いることもできる。過酸化水素は、通常、酸化剤として使われるが、酸化力の強いオゾンのような酸化剤を併用すると還元剤としてふるまう。過酸化水素は、一般的にウェット洗浄工程で使用されており、高純度品が容易に得られる。水素ガスと同様に、電子材料の汚染源となるおそれがなく、実用的である。本発明方法において、オゾン溶解洗浄水に還元性物質である水素ガスを混合する方法に特に制限はなく、例えば、オゾン溶解洗浄水に気体状の水素ガスを直接吹き込むことができ、あるいは、オゾン溶解洗浄水に水素ガス溶解水を混合することもできる。水素ガス溶解水を用いるとき、溶存水素ガス濃度は0.01mg/リットル以上であることが好ましく、0.1mg/リットルであることがより好ましい。溶存水素ガス濃度が0.01mg/リットル未満であると、オゾン溶解洗浄水に混合すべき水素ガス溶解水の量が多くなって、電子材料に接触するときの洗浄水の溶存オゾン濃度が低くなりすぎるおそれがある。本発明方法に用いる水素ガス溶解水の製造方法に特に制限はなく、例えば、超純水への水素ガスのバブリング、気体透過膜を内蔵したモジュールの利用などを挙げることができる。これらの中で、気体透過膜を内蔵したモジュールは、高純度かつ高濃度の水素ガス溶解水を容易に得ることができるので好適に用いることができる。特に、前段に膜脱気装置を設けて2段階処理を行うことにより、20℃、0.1MPaにおける飽和濃度である1.6mg/リットルの水素ガス溶解水を、余分な水素ガスを無駄に消費することなく製造することができる。また、最近のウェット洗浄工程においては、主として微粒子の除去などを目的として水素ガス溶解水が用いられる場合が多いので、オゾン溶解洗浄水が用いられる洗浄設備又はその付近で水素ガス溶解水が用いられている場合には、その一部を分岐して使用することができる。

【0007】本発明方法において、オゾン溶解洗浄水に混合する還元性物質の添加量は、オゾン溶解洗浄水中の溶存オゾンに対して、モル比で1/2以下であることが好ましく、モル比で1/10以下であることがより好ましい。還元性物質の添加量が溶存オゾンに対してモル比で1/2を超えると、溶存オゾンの多くが還元性物質の酸化に消費され、本来の目的である有機物汚染の酸化に使われる溶存オゾンが不足するおそれがある。本発明方法において、オゾン溶解洗浄水への還元性物質の混合は、基本的には、オゾン溶解洗浄水が被洗浄物である電子材料と接触するときに、還元性物質が共存する状態とする。オゾン溶解洗浄水と還元性物質の混合の時期と、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触する時期との間隔が長いと、溶存オゾンと還元性物質の反応が進み過ぎて、溶存オゾンが分解して失われ、還元性物質も、オゾン溶解洗浄水と電子材料が接触する前に酸化されてしまうおそれがある。したがって、オゾン溶解洗浄水への還元性物質の混合は、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触するとき又はその直前若しくは直後に行う。ここに、直前とは、オゾン溶解洗浄水が電子材料と接触するときに、洗浄水中に還元性物質が十分に存在するまでの時期を言い、通常はオゾン溶解洗浄水と電子材料が接触する1分前以内であることが好ましく、10秒前以内であることがより好ましい。また、オゾン溶解洗浄水と電子材料の接触が始まった後であっても、オゾン溶解洗浄水に還元性物質を混合することにより、時期的に多少の遅れを生じても、オゾン溶解洗浄水の洗浄力を強化することができる。通常は、オゾン溶解洗浄水と電子材料の接触が開始されたのち1分以内に還元性物質を混合することができる。オゾン溶解洗浄水の洗浄力は、オゾンが酸化を受ける汚染物質と接触して分解することにより生ずる発生期の酸素の強い酸化力に由来するものと考えられる。本発明方法においては、オゾン溶解洗浄水に還元性物質を混合することにより、オゾンの分解と発生期の酸素の発生が促進され、オゾン溶解洗浄水を単独に用いた場合よりも強い洗浄力が発揮されるものと考えられる。

#### 【0008】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例においては、被洗浄物として、溶存オゾン濃度2mg/リットルのオゾン溶解洗浄水に一夜浸漬して、基板表面の有機物除去と酸化を十分に行ったのち、クリーンルーム内に1週間放置して、クリーンルームエアによる有機物汚染を生じさせた直径6インチの酸化膜つきシリコン基板を用いた。洗浄効果は、基板上に滴下した超純水の接触角を測定して評価した。クリーンルーム内への放置前の清浄なシリコン基板表面の接触角は5度以下であり、1週間放置して汚染されたシリコン基板表面の接触角は23度であった。接触角が小さいことはシリコン基板表面が清

浄であることを意味し、接触角が大きいことはシリコン基板表面が有機物で汚染されていることを意味する。

#### 実施例1

被洗浄物である汚染されたシリコン基板を枚葉式スピン洗浄機に装着し、500rpmで回転させながら、溶存オゾン濃度5.5mg/リットルのオゾン溶解洗浄水0.9リットル/分と、溶存水素ガス濃度0.2mg/リットルの水素ガス溶解水0.1リットル/分を同時にノズルに供給して10秒間洗浄したのち、超純水1リットル/分をノズルに供給して5秒間リンスし、次いで、回転速度を1,500rpmに高めて20秒間スピン乾燥した。乾燥後のシリコン基板表面の超純水の接触角は、15度であった。洗浄時間を30秒及び60秒とした以外は、同じ操作による洗浄を行った。洗浄時間30秒のときも、60秒のときも、接触角は5度以下であった。

#### 比較例1

洗浄水として、溶存オゾン濃度5.0mg/リットルのオゾン溶解洗浄水1.0リットル/分をノズルに供給した以外は、実施例1と同様にして汚染されたシリコン基板の洗浄を行った。洗浄時間10秒のとき接触角は20度であり、30秒のとき接触角は9度であり、60秒のとき接触角は5度以下であった。

#### 比較例2

洗浄水として、溶存水素ガス濃度0.02mg/リットルの水素ガス溶解水1.0リットル/分をノズルに供給した以外は、実施例1と同様にして汚染されたシリコン基

第1表

	接触角 (度)					
	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3	比較例4
溶存物質 (mg/リットル)	O <sub>3</sub> 5.0 H <sub>2</sub> 0.02	O <sub>3</sub> 5.0	H <sub>2</sub> 0.02	O <sub>3</sub> 5.0 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.35	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.35	なし
洗浄前	23					
10秒洗浄後	15	20	23	13	22	23
30秒洗浄後	<5	9	23	<5	21	23
60秒洗浄後	<5	<5	23	<5	20	23

【0010】第1表に見られるように、ノズルにオゾン溶解洗浄水と水素ガス溶解水又は過酸化水素水を供給してスピン洗浄を行った実施例1～2においては、洗浄時間30秒で超純水の接触角は5度以下となり、基板表面の有機物汚染が完全に除去されているのに対して、ノズルにオゾン溶解洗浄水のみを供給してスピン洗浄を行った比較例1では、洗浄時間30秒では接触角は9度で、まだ有機物汚染が残存している。また、比較例2から、水素ガス溶解水には有機物汚染を除去する洗浄力が全くなく、比較例3から、過酸化水素水の有機物汚染を除去する洗浄力も弱いことが分かる。これらの結果から、オゾン溶解洗浄水がシリコン基板と接触する直前に、ノズ

板の洗浄を試みた。洗浄時間10秒、30秒及び60秒のいずれの場合も、接触角は23度であった。

#### 実施例2

洗浄水として、溶存オゾン濃度5.5mg/リットルのオゾン溶解洗浄水0.9リットル/分と過酸化水素濃度3.5mg/リットルの過酸化水素水0.1リットル/分を同時にノズルに供給した以外は、実施例1と同様にして汚染されたシリコン基板の洗浄を行った。洗浄時間10秒のとき接触角は13度であり、30秒のときと、60秒のときの接触角は、いずれも5度以下であった。

#### 比較例3

洗浄水として、過酸化水素濃度0.35mg/リットルの過酸化水素水1.0リットル/分をノズルに供給した以外は、実施例1と同様にして汚染されたシリコン基板の洗浄を行った。洗浄時間10秒のとき接触角は22度であり、30秒のときの接触角は21度であり、60秒のときの接触角は20度であった。

#### 比較例4

洗浄水として、超純水1.0リットル/分をノズルに供給した以外は、実施例1と同様にして汚染されたシリコン基板の洗浄を試みた。洗浄時間10秒、30秒及び60秒のいずれの場合も、接触角は23度であった。実施例1～2及び比較例1～4の結果を、第1表に示す。

【0009】

【表1】

ルにおいてオゾンに対する還元性物質である水素ガス又は過酸化水素を混合することにより、オゾンの酸化力が高められ、オゾン溶解洗浄水の洗浄力が向上して、短時間でシリコン基板表面に付着した有機物汚染が除去されることが分かる。

【0011】

【発明の効果】本発明方法によれば、ごく簡単な方法によって、オゾン溶解洗浄水の高い酸化力に由来する洗浄効果、特に、電子材料表面上の有機物汚染を除去する効果を最大限に引き出すことができ、しかも添加物に起因する汚染という副作用を生ずることがない。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3B201 AA03 AB01 AB34 BB92 BB93  
BB98 CC01 CC13 CC21  
4H003 BA12 DA15 EA31 ED02 EE02  
EE03 FA04